

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C08G 63/78, B01D 1/10, B01J 14/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/10007</p> <p>(43) 国際公開日 1998年3月12日(12.03.98)</p>								
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03083</p> <p>(22) 国際出願日 1997年9月3日(03.09.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/233855</td> <td>1996年9月4日(04.09.96)</td> </tr> <tr> <td>特願平8/233857</td> <td>1996年9月4日(04.09.96)</td> </tr> <tr> <td>特願平8/249769</td> <td>1996年9月20日(20.09.96)</td> </tr> <tr> <td>特願平9/128267</td> <td>1997年5月19日(19.05.97)</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所(HITACHI, LTD.)(JP/JP) 〒101 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>中元英和(NAKAMOTO, Hidekazu)(JP/JP) 〒744 山口県下松市西豊井740-15 Yamaguchi, (JP)</p> <p>原田 進(HARADA, Susumu)(JP/JP) 〒744 山口県下松市東陽2丁目27-10 Yamaguchi, (JP)</p> <p>小田親生(ODA, Chikao)(JP/JP) 〒744 山口県下松市末武下307-16 Yamaguchi, (JP)</p>		特願平8/233855	1996年9月4日(04.09.96)	特願平8/233857	1996年9月4日(04.09.96)	特願平8/249769	1996年9月20日(20.09.96)	特願平9/128267	1997年5月19日(19.05.97)	<p>佐世康成(SASE, Yasunari)(JP/JP) 〒744 山口県下松市西豊井1598-35 末光AP5-41 Yamaguchi, (JP)</p> <p>鈴木宙夫(SUZUKI, Michio)(JP/JP) 〒744 山口県下松市東豊井428 百田寮2502 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) JP 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 JP 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BR, CN, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平8/233855	1996年9月4日(04.09.96)									
特願平8/233857	1996年9月4日(04.09.96)									
特願平8/249769	1996年9月20日(20.09.96)									
特願平9/128267	1997年5月19日(19.05.97)									
<p>(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR CONTINUOUS POLYCONDENSATION</p> <p>(54)発明の名称 連続重縮合方法および装置</p> <div data-bbox="272 1260 1396 1575"> </div> <p>(1) ... polymer</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A continuous polyester manufacturing apparatus comprising an esterifier (first reactor), a prepolymerizer (second reactor) and a final polymerizer. At least one of the first and second reactors is a reactor which does not have a stirring function performed by an external power source, and the final polymerizer is a horizontal single-shaft low-revolution reactor. With this constitution, polyesters can be manufactured with the minimum number of reactors necessary for the reaction and with the least power consumption for the stirring necessary for the reaction. As a result, high-quality polyesters can be produced with high efficiency at a minimum energy cost.</p>										

## (57) 要約

エステル化反応器、初期重合反応器、最終重合反応器の3つの反応器からなり、第1反応器と第2反応器のうち少なくとも一つ以上の反応器が、外部動力源による攪拌機能を持たない反応器であり、最終重合反応器が、横形一軸式の低速回転型の反応器である、ポリエステルの連続製造装置。

本発明によれば、反応に必要な反応器を最少限とし、反応に必要な攪拌消費動力を最少とするポリエステルの連続製造方法が可能となり、この結果、最少のエネルギーコストで品質の良いポリエステルを効率良く生産することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FJ	フィジー	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

1

## 明 細 書

## 連続重縮合方法および装置

## 5 技術分野

本発明は、芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子を連続的に製造する、連続重縮合方法および装置に関するものである。

## 背景技術

- 10 従来、ポリエチレンテレフタレート等の重縮合系高分子の製造方法としては、まず、原料であるテレフタル酸とエチレングリコールを、エステル化のために適当な割合で混合槽に入れ、ポンプによりエステル化反応槽へ送る。このエステル化工程では、攪拌翼付きの攪拌槽が2から3個直列に配置され、副反応物として生じる水は蒸留塔で分離される。次に、前重合工程として、立形の攪拌槽や横形
- 15 の攪拌槽が複数台設置され、そして、最終重合工程として、横形の攪拌槽が設置される。これらの重合工程の槽には、副反応物として生じるエチレングリコールを除去するためにコンデンサーが設置され、減圧雰囲気で運転されている。従来のポリエステル製造工程では反応槽の数が4から6缶あり、それぞれの反応槽には攪拌翼とその動力源が装備され、また副反応物を分離除去するための蒸留塔や
- 20 コンデンサーが設置されている。さらに重合工程は減圧雰囲気で運転されるため、真空手段は別の装置によって操作されなければならない、製造装置の運転には高額な維持費と装置経費を必要としている。なお、この種の関連技術の一例が特開平7-207009号に開示されている。この例においても、各槽毎に攪拌翼や真空制御が行われており、運転・操作が複雑である。したがって、高分子量ポリエステル
- 25 ステルの生産のため、装置全体の効率を向上し、工場設備のエネルギー節約により経済的に操作するより優れた製造装置および方法が望まれている。

## 発明の開示

本発明の目的は、高分子量ポリエステルの生産をより効率的に行うことができる連続重縮合方法および装置を提供することにある。

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

2

本発明のもう一つの目的は、高分子量ポリエステルを生産をより簡単な機器構成により行うことができる連続重縮合方法および装置を提供することにある。

- 本発明の別の目的は、上記従来技術を改善し、必要最小限の反応器構成により、最少のエネルギーで品質の良い重合物を効率良く製造する連続重縮合装置及び連続重縮合方法を提供することにある。

- 本発明の第1の態様によれば、第1反応器で芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステルを製造する第1工程と、第2反応器で該オリゴエステルまたはポリエステルの重縮合させて、平均重合度20から40の低分子量ポリエステルの製造する第2工程と、第3反応器で該低分子量ポリエステルのさらに平均重合度90から180まで重縮合させて高分子量ポリエステルの製造する第3工程とからなるポリエステルの連続製造方法において、第1反応器と第2反応器のうち少なくとも一つ以上の反応器は、外部動力源による攪拌機能を持たない反応器であるポリエステルの連続製造方法、又は第3反応器は、横形の円筒状容器本体を含み、容器本体の長手方向の一端下部には低分子量ポリエステルの入口を有し、他端下部には高分子量ポリエステルの出口を有し、容器本体の上部に揮発物の出口を持ち、容器本体内部の長手方向に本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設けたものであり、さらに容器本体内部の攪拌ロータがポリエステルの粘度に応じて複数個の攪拌ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼を持った反応器であるポリエステルの連続製造方法が提供される。

- かかる製造方法においては、原料である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類は、温度が240℃～285℃であり圧力が大気圧から $3 \times 10^5$  Paである第1反応器に、モル比1:1.05～1:2.0の範囲で供給されることが望ましく、また第1反応器において製造されたオリゴエステルまたはポリエステルは、温度が250℃～290℃であり圧力が大気圧から133 Paである第2反応器に供給されることが望ましく、更に第2反応器において製造された低分子量ポリエステルは温度が270℃～290℃であり圧力が200から133 Paである第3反応器に供給されることが望ましい。

また、第3反応器の攪拌翼の回転数範囲は、0.5 rpmから10 rpmであ

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

3

ることが好ましく、さらに、第1反応器、第2反応器及び第3反応器における合計反応時間は、4時間から8時間であることが好ましい。

本発明の第2の態様によれば、芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステルを製造する第1反応器と、該オリゴエステルまたはポリエステルを重縮合させて、平均重合度20から40の低分子量ポリエステルを製造する第2反応器と、該低分子量ポリエステルのさらに平均重合度90から180まで重縮合させて高分子量ポリエステルの製造する第3反応器とからなるポリエステルの連続製造装置であって、第1反応器と第2反応器のうち少なくとも一つ以上の反応器が、  
10 外部動力源による攪拌機能を持たない反応器であるポリエステルの連続製造装置、又は、第3反応器が、横形の円筒状容器本体を含み、容器本体の長手方向の一端下部には低分子量ポリエステルの入口を有し、他端下部には高分子量ポリエステルの出口を有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体内部の長手方向に本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設けたものであり、更に本体内部の攪拌  
15 ロータが処理液の粘度に応じて複数個の攪拌ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼を持った反応器であるポリエステルの連続製造装置が提供される。

かかる装置における第1反応器は、240℃～285℃の温度、大気圧から3×10<sup>5</sup> Paの圧力という条件下で反応を行うことが好ましく、第2反応器は、  
20 250℃～290℃の温度、大気圧から133 Paの圧力という条件下で重縮合を行うことが好ましく、第3反応器は270℃～290℃の温度、200から13.3 Paの圧力という条件下で更なる重縮合を行うことが好ましい。

このように、本発明の上記目的は、エステル化工程、前重合工程、最終重合工程をそれぞれ一つの反応器とし、エステル化工程および前重合工程の少なくとも  
25 一つ以上の工程には、外部より与えられる動力が不要な反応器を用い、最終重合工程には、攪拌動力を必要とする反応器を使用することによって達成される。エステル化工程に用いられる第1反応器としては、外部からの動力を不要とするため、例えば、立形の円筒容器本体に芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類及びオリゴエステルまたはポリエステルのような被処理液の入口及び出

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

4

- 口を本体下部に設け、上部には蒸気を排出するペーパー管を設け、前記円筒容器本体を熱媒ジャケットで覆い、前記円筒容器本体の内部の管外側が熱媒により加熱されることで管内側を被処理液が上昇する多管式熱交換器を容器本体内に内蔵した自然循環式蒸発缶が用いられる。さらに、この自然循環式蒸発缶においては、
- 5 前記円筒容器本体の内壁と前記多管式熱交換器のシェルの外壁の間を自然対流により流下する被処理液の平均速度を前記多管式熱交換器の管内側を上昇する液体状被処理液の平均流速よりも小さくし、且つ前記多管式熱交換器の外側のシェル下部に内部循環する原料物質を一様に流入させるための助走空間を多管式熱交換器の下部に設けることが望ましい。
- 10 前重合工程に用いられる第2反応器としては、外部からの動力を不要とするため、例えば、実質的に立形の円筒状容器本体の長手方向の一端下部側面にオリゴエステルまたはポリエステルを有し、下部中央に低分子量ポリエステルの出口を有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体外側を熱媒ジャケットで覆ったものが用いられる。この第2反応器では、さらに、本体内下部に熱交換部が
- 15 設けられ、本体内中部に被処理液を保持し順次下から上に移動させる螺旋状の邪魔板を持つ滞留部が設けられ、本体内上部に気液分離のための空間が形成され、本体内中央部上下方向に被処理液を薄膜流下させる下降管が設けられてもよい。
- 最終重合工程に用いられる第3反応器としては、横形の円筒状容器本体の長手方向の一端下部に低分子量ポリエステルの入口を有し、他端下部に高分子量ポリエステルを有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体内部の長手方向に
- 20 本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設けたものが用いられ、さらに本体内部の攪拌ロータが処理液の粘度に応じて複数の攪拌翼ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼を有する反応器も用いられる。

## 25 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施例を示すポリエチレンテレフタレートの連続製造プロセスの装置構成図である。

図2は、本発明の一実施例を示す蒸発缶の便宜的な断面図である。

図3は、本発明の一実施例を示す縦断面正面図である。

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

5

図 4 は、本発明の一実施例を示す縦断面正面図である。

図 5 は、図 4 の A-A 線断面図である。

図 6 は、図 1 の B-B 線断面図である。

図 7 は、図 4 の C-C 線断面図である。

5 図 8 は、図 4 の D-D 線断面図である。

図 9 は、低粘度攪拌ブロックのバケット部のポリエステル処理液の流れの模式図である。

図 10 は、低粘度攪拌ブロックの薄板中空円板付近の液体状処理液の流れの模式図である。

10 図 11 は、中粘度攪拌ブロックの中空円板付近のポリエステル処理液の流れの模式図である。

図 12 は、中粘度攪拌ブロックの薄板中空円板状のポリエステル処理液の流れの模式図である。

図 13 は、高粘度攪拌ブロックのポリエステル処理液の流れの模式図である。

15 図 14 は、図 4 の E-E 線断面図である。

図 15 は、本発明の一実施例を示す縦断面正面図である。

発明を実施するための最良の形態

図 1 に本発明の一実施例を示す。図 1 は本発明のポリエチレンテレフタレート  
の連続製造プロセスの装置構成図である。工業的なポリエステルの製造方法とし  
て、直接エステル化法が、経済的に非常に有利であるので、最近ではこの直接エ  
20 ステル化方法が多く採用されている。図 1 において、31 は、ポリエチレンテレ  
フタレートの原料である TPA（テレフタル酸）と EG（エチレングリコール）  
を、モル比 1 : 1.05 ~ 1 : 2.0 の割合で混合、攪拌する原料調整槽である。  
製造プロセスの中には、この段階で重合反応触媒や安定剤、色調調整剤などの添  
25 加物を加える場合がある。

重合反応触媒としてはアンチモン、チタン、ゲルマニウム、錫、亜鉛、等の金  
属化合物があげられ、使用する触媒の種類や組み合わせにより、反応速度が異な  
るだけでなく、生成するポリエステルの色相及び熱安定性が異なることが良く知  
られている。さらにこれらの反応は、触媒の存在化において高温下で長時間行わ

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

6

れるために種々の副反応が伴い、重合物が黄色に着色したり、またジエチレングリコール（D E G）の含有量や末端カルボキシル基濃度が適正值以上に増加することで、ポリエステル融点及び強度の低下などの物理的性質が低下したりする。

- このような問題点を改良するために新しい触媒の開発が試みられているが、現在最も多く工業的に使用されているアンチモン化合物、特に三酸化アンチモンが価格や性能面で優れている。しかし、この触媒を用いても生成したポリエステル重合物の着色は避けられない。このために安定剤として燐系安定剤（例えばトリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート）を併用して改善している。また、別の製造プロセスにおいては、重合触媒や安定剤の投入位置を工夫して品質を安定させている。通常のプロセスでは、触媒の量は200から400ppmであり、また安定剤の量は50から200ppmであることが好ましい。

- 以上のように、調整された原料は、エステル化反応槽（第1反応器）33へ原料を供給する供給ライン32を経由して送られる。エステル化反応槽（第1反応器）33の外周部は、原料である処理液を反応温度に保つためにジャケット構造（図示せず）になっており、反応槽中の処理液内部には、処理液の加熱手段として多管式熱交換器34が設置され、外部からの熱源により原料である処理液を加熱し、自然循環により内部の処理液を循環させながら反応を進行させる。ここで最も望ましい反応器の型は、エステル化反応を自己の反応により生成する副反応物の蒸発作用を利用して反応器内の処理液を自然循環させるカランドリア型の反応器である。この形の反応器は、外部の攪拌動力源を必要としないため装置構成が単純であり、しかも攪拌軸の軸封装置も不要となり反応器の制作コストが安価となる利点がある。このような反応器の一例としては、図2に示す様な装置が望ましい。図2に本装置の一実施例を示す。

- 図2において、原料である被処理液52は立形の蒸発缶51内の下部に設けた入口53より流入し、多管式熱交換器54の複数の伝熱管内（図示せず）側を流れ加熱され、自然対流により上昇する。ここで、被処理液52の低沸点成分の一部は蒸発しベーパー管55より装置外に放出される。残りの被処理液52は、蒸発缶51の内壁と多管式熱交換器54のシェルの外壁との間を自然対流により流下し、多管式熱交換器54のシェル下部に設けられた円筒状の助走空間56に流



WO 98/10007

PCT/JP97/03083

7

- 入する。ここで、被処理液の流れは、乱れの少ない整流されたものになり、さらに多管式熱交換器 5 4 の管内の平均流速は、自然対流で流下する平均流速よりも増速されているので、より均一な速度分布で複数の伝熱管に流入し、各被処理液は再び均一に加熱され自然対流による循環を繰り返す。この過程で徐々に低沸点成分は蒸発し、適当な対流時間を経た後に、濃縮されたオリゴエステルまたはポリエステルである被処理液 5 9 は、出口 6 0 を通って系外へ導き出される。ここで、円滑な増速流を発生させるためには、伝熱管の総流路面積よりも円筒状の助走空間の流路面積を大きく設計し、さらに蒸発缶 5 1 の内壁と多管式熱交換器 5 4 のシェルの外壁との間に形成される二重管部分の流路面積を助走空間の流路面積よりも大きくすることが必要である。なお、5 7 は熱媒の入口、5 8 は熱媒の出口を示し、蒸発缶 5 1 の回りは断熱材あるいはジャケットにより囲まれている（図示せず）。従って、本実施例の蒸発缶では、熱交換器の軸方向に沿って速度分布が均一なため、被処理液はより均一な蒸発あるいは反応をすることができ、より良好な製品品質を短い滞留時間で得ることができる効果がある。
- 15 被処理液 5 2 が固体粒子と液体の混合物（以下スラリーと記述する）の場合も、自然循環する被処理液 5 2 は多管式熱交換器 5 4 のシェル下部に設けられた円筒状の助走空間 5 6 に流入するが、円錐状の部材 6 2 に沿ってより円滑に上昇するために、固体粒子が底部に沈殿することがない。すなわち、被処理液がスラリーの場合は、蒸発缶の底部に内部循環する被処理液を上昇させるための円錐状の部材を設けることにより、スラリーに含まれる固体粒子の沈殿を防ぐことができる。
- 20 ここで、円錐状の部材はある曲率を持っていても良い。従って、本実施例の蒸発缶では、スラリーの自然循環により好適な蒸発缶を提供できる効果があり、信頼性のある良好な品質の製品を得ることができる。しかし、本発明においては、この装置に限定されるものではなく、プロセス上の理由から攪拌翼を持った反応器
- 25 を使用しても差し支えない。

第 1 反応器において、反応により生成する水は水蒸気となり、気化した E G 蒸気と気相部 6 5 を形成する。このときの推奨すべき反応条件としては、240℃から285℃の温度で、且つ圧力は大気圧から  $3 \times 10^5$  Pa の加圧条件が望ましい。気相部 6 5 のガスは、その上流側に設けられた精留塔（図示せず）により

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

8

水とEGとに分離され、水は系外に除去され、EGは再び系内に戻される。

本発明の利点としては、エステル化工程を一つの反応器で処理することにより精留塔の数を一つにすることが可能となり、精留塔の制作経費だけでなく配管やバルブの数、制御装置の数などを削減でき、大幅な装置コストの低減となる。図

- 5 1において、エステル化反応槽33で所定の反応時間経過した処理液は、平均重合度3から7のオリゴエステルまたはポリエステルとなる所定のエステル化率に到達した時点で、連絡管36により初期重合槽（第2反応器）37に供給される。このとき、オリゴエステルまたはポリエステルである処理液は、熱交換器38により所定の反応温度に加熱され重縮合反応により重合度が上昇する。このときの
- 10 第2反応器の反応条件としては、温度は250℃から290℃、圧力は大気圧から133Pa、好ましくは266Paから133Paであり、重合度は20から40程度となるまで反応させる。本実施例で示した初期重合槽は、攪拌翼を持たない反応器を用いて説明しているが、この反応器に限定されるものではない。しかし、初期重合段階においては、重合反応速度が反応の速度の律速となっている
- 15 段階であり反応に必要な熱量を十分に供給すれば反応は順調に進行していく。この観点から、オリゴエステルまたはポリエステルである処理液は、攪拌翼で不必要な攪拌作用を受ける必要はなく、重縮合反応によって生成するEGが系外に離脱するだけでよい。このような操作に最適な反応器としては図3に示す様な装置が望ましい。

- 20 図3において、71は縦長円筒状の容器本体で、外周を熱媒入口80と熱媒出口81とを有する熱媒ジャケット72で覆われたものであり、本体71中央長手方向に上部が開放した下降管73が取り付けられている。本体71内下部には下降管73に平行に複数個の伝熱管74が取り付けられ、この伝熱管74の上部の下降管73の外側には、螺旋状の邪魔板75が一定の異なったレベルで複数個取
- 25 付けられている。それぞれの邪魔板75は、本体71内を上下方向に仕切り、複数個の滞留室84を形成するものであるが、その邪魔板75の端部と本体71内壁との間には、揮発物を逃がす隙間83を有している。また、本体71内上部、すなわち下降管73及び最上部の邪魔板75Cの上端には、被処理液と揮発物とを分離するための空間76を持つ。さらに、下降管73の内部には、被処理液を

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

9

薄膜流下させる下降管 7 3 の内側に、一定の異なるレベルで複数個のテーパ状の液受け 8 8 を取り付けており、下降管 7 3 内を流下するオリゴエステルまたはポリエステルである被処理液を、それぞれの液受け 8 8 に保持して順次下方に移動させることができるので、被処理液のショートパスを少なくし、効率良く揮発物を蒸発分離して反応を進めることができる。

このような第 2 反応器において、入口ノズル 7 7 より連続して供給されたオリゴエステルまたはポリエステルである被処理液は、まず伝熱管 7 4 に入って加熱されながら上昇し、最下部の滞留室 8 4 A に達する。この滞留室 8 4 A を徐々に上昇する間に重縮合反応が進み、生成したエチレングリコール等の揮発物は邪魔板 7 5 外側の隙間 8 3 から上部へ移動する。一方、被処理液は、邪魔板 7 5 の螺旋部に沿って旋回流を起こしながら上昇し、次の滞留室 8 4 B へ流入する。このとき旋回しながらスムーズに次の滞留室 8 4 B へ移動するので、逆流を起こすことも少なく、被処理液は順次滞留部を上昇し、効率良く重縮合反応が進む。

このようにして最上部の滞留室 8 4 C に到達した被処理液は、下降管 7 3 の頂部 8 2 を乗り越えて下降管 7 3 の内側を薄膜となって流下し、反応により生じた揮発物を蒸発分離して、さらに重縮合反応を進めることができる。このようにして揮発物を蒸発分離し反応の進んだ被処理液は、出口ノズル 7 8 より系外に排出される。一方生成した揮発物は本体 7 1 内の上部空間 7 6 で被処理液（重合物）の飛沫と分離し、揮発物の出口ノズル 7 9 より系外に排出される。

このとき揮発物に被処理液（ポリエステル）が同伴する問題すなわち飛沫同伴が起こりやすいが、本発明では螺旋状の邪魔板 7 5 により上部へ突沸する被処理液及び揮発物を円周方向に向けることができ、飛沫同伴を押さえることができる。このような第 2 反応器により発生する揮発物、即ち EG は減圧雰囲気に保たれた上部空間（気相部） 7 6 で気化し、本体 7 1 の上に設けられたコンデンサーで凝縮した後系外へ排出される。

本発明の利点としては、初期重合工程を一つの反応器で処理することによりコンデンサーの数を一つにすることが可能となり、コンデンサーの製作経費だけでなく配管やバルブの数制御装置の数などを削減でき大幅な装置コストの低減となる。

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

10

図1において、初期重合槽（第2反応器）37で所定の反応時間を経過した処理液は、連絡管40により最終重合機（第3反応器）41に供給される。最終重合機では、中心部に攪拌軸の無い攪拌翼42により良好な表面更新作用を受けながら、さらに重縮合反応を進め重合度を上昇させ、平均重合度が90から180  
5 であるポリエステルを製造する。最終重合機（第3反応器）として最適な装置としては、図4、図15に記載の装置が表面更新性能、消費動力特性の面で最も優れている。また、処理液の粘度範囲が広いので、従来、2槽に分割したりして処理していたものを一台の装置で処理することが可能となり、大幅な装置コストの低減となる。

10 なお、図1において、第1反応器33及び第2反応器37中の35及び39は、それぞれ液-気相であり、また第3反応器の44は攪拌ロータの駆動装置である。以下、図4により最終重合機について説明する。図4は本発明の装置の縦断面を示す正面図である。

図4において、1は横長円筒状の容器本体で、外周を熱媒ジャケット（図示せず）で覆われたものであり、長手方向の両端に回転支持用の軸3a、3bが取り付けられている。これらの回転支持用の軸3a、3b間に攪拌ロータ4が取り付けられ、一方の回転軸3aは駆動装置（図4では図示せず、図1においては44）に連結されている。この攪拌ロータ4は、図4及び図5に示されるように両端に連結支持棒5a、5b、5c、5d（本実施例では4本の場合を示すが、ロータ  
15 の大きさによって使用する本数は決定される）と連結されるロータ支持部材2a、2bを持ち、この支持部材（端ディスク）2a、2b間に複数の攪拌ブロックから成る攪拌ロータ4を形成している。支持部材2aは低粘度被処理液用部材で、2bは高粘度被処理液用支持部材である。この支持部材2bは攪拌ロータ4の外径よりは小さく構成され、該支持部材の本体側面側にはカキトリ板13a、13  
25 bが設けられ、攪拌ロータ4の回転によって本体側壁面の処理液を出口方向へ押し出すように取り付けられている。詳細な構成を図4のEE断面である図14に示す。攪拌ロータ4の入口ノズル11側の低粘度域には、カキトリ板6aと6bにより構成されたバケット部を有する中空円板8と、これらの中空円板8の間に設置されバケット部から処理液を注ぎかける薄板中空円板7aにより構成される

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

1 1

低粘度攪拌ブロック（詳細構造は図 5、9、10 により説明する）が設けられている。次に、中粘度域は、両側に中空円板 8 を配置し、その中に同一外径の薄板中空円板 7 b を複数枚設置し、さらに中空円板 8 の外周部に薄板中空円板 7 b を貫通するカキトリ板 6 c を放射状に複数個設置して構成される中粘度攪拌ブロック（詳細構造は図 3、4、8、9 により説明する）が設けられている。さらに、出口側には、車輪型形状の円板 9 を複数個適当な間隔で設置し、車輪型形状の円板 9 の外周部にカキトリ板 10 を、取り付け位置が互い違いとなるように設置した高粘度攪拌ブロック（詳細構造は図 8、13 により説明する）が設けられている。また、本体 1 の他端下部には、被処理液（最終重合物）の出口ノズル 12 が取り付けられている。さらに、本体 1 の上部に揮発物の出口ノズル 14 が設けられ、配管で凝縮器及び真空引き装置（図示せず）に接続される。

図 4 に示す最終重合機において、入口ノズル 11 より連続して供給された重合度の低い（平均重合度 20 から 40）低粘度の被処理液（プレポリマー）は、図 5 に示す低粘度攪拌ブロックの中空円板のバケット部によって、まず攪拌される。このときの処理液の粘度は数 Pa s から数十 Pa s である。低粘度攪拌ブロックにおいては、中空円板 8 の外周部のカキトリ板 6 a と 6 b とでバケットが形成される。図 9 に示したように、回転するとバケット内に処理液をすくい上げるように動作される。このときの処理液の流動状況を模式的示したものが図 9、10 である。カキトリ板 6 a、6 b のバケット底部には小さな隙間  $\delta$  が形成されている。このために、低粘度の処理液 91 は攪拌ロータの回転と共にバケットですくい上げられ（図 9 の 100）、バケットが回転により内側へ傾き、処理液が内側へ流れ出す（図 9 の 101）と共に、外側へも上記隙間  $\delta$  から少しずつ漏れだして（図 9 の 102）、バケットの内側と外側の両方に液膜 101、102 を形成する。さらに内側に流れ出した処理液 101 は、バケット先端部の内周側端面に設置された薄板中空円板 7 a に注がれ（図 10 の 103）、薄板中空円板 7 a 表面及び薄板中空円板 7 a と薄板中空円板 7 a との間の両方に薄い液膜を形成し、広い蒸発表面積を確保することが出来る。これらの作用はバケットが回転する毎に繰り返され、十分な蒸発表面と良好な表面更新作用を得ることが出来る。このときの回転数は 0.5 から数 rpm の低速回転（10 rpm 以下）でも十分に良好

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

1 2

な性能が得られ、攪拌消費動力の低減に大きな効果が得られる。また、処理液より蒸発した副生物は、中空円板 8 及び薄板中空円板 7 a の中空部 2 0 a を通過し揮発物の出口ノズル 1 4 から排出される。

低粘度攪拌ブロックで所定の滞留時間を経過した処理液は、粘度を数十 P a s 程度に上昇させて次の中粘度攪拌ブロックへ到達する。中粘度攪拌ブロックの詳細構造を図 6、7 に示す。中粘度攪拌ブロックは、中空円板 8 と中空円板 8 に設けられた薄板中空円板 7 b、及び中空円板 8 の外周部に設けられ薄板中空円板 7 b を貫通するカキトリ板 6 c で構成されており、図 6 に示す中空円板 8 の中空部 2 0 a の孔径 D 1、薄板中空円板 7 b の中空部 2 0 a の孔径 D 3 は、処理液の重縮合反応により生じたガス量に応じて最適の径になるように決定される。また、図 7 に示される薄板中空円板 7 b の小孔 2 0 b の孔径 D 2 についても、処理液の重縮合反応により生ずる副生成物ガス量に応じて最適径が決定される。

数十 P a s になった処理液 9 2 は、図 1 1、1 2 に示すように回転によってカキトリ板 6 c によって持ち上げられ、さらにカキトリ板が回転によって傾斜するために液が垂れ下がり液膜 1 0 4 を形成する。液膜 1 0 4 は回転と共に攪拌ロータ 4 の連結強度棒 5 a に垂れ掛かり液膜は長く保持される。また、図 1 1 に示すように中空円板 8 の中空部 2 0 a 上にも、回転によって引きずりあげられた処理液が垂れ下がり液膜 1 0 5 を形成する。図 1 2 に示すように薄板中空円板 7 b も同様に液膜 1 0 7 が形成されるが、さらに薄板中空円板 7 b に設けられた小孔 2 0 b 上にも処理液が垂れ下がり液膜 1 0 6 を形成する。処理液は、このような液膜を形成しながら大きな蒸発表面積と良好な表面更新作用によりさらに重合度が上がり、処理液の粘度が高くなる。

処理液粘度が数百 P a s になると次の高粘度用の攪拌ブロックで処理される。高粘度用の攪拌ブロックは、図 8 に示したような車輪型の円板 9 の外周部にカキトリ板 1 0 (図 4) が取り付けられ、車輪型円板 9 は、水平方向に連結強度棒 5 a、5 b、5 c、5 d によって所定の間隔で連結されている。カキトリ板 1 0 は、円板 9 の前後に 1 0 a 及び 1 0 b をそれぞれ備えており、カキトリ板 1 0 a 及び 1 0 b は、図 8 に示すように取り付け位置が互い違いとなるように設置され、カキトリ板 1 0 a 及び 1 0 b の水平方向の長さは、円板が回転したときにカキトリ

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

1 3

板 1 0 a と 1 0 b のお互いの先端部の軌跡が重なり合って槽内壁面全体を掻き取るようになっている。

図 1 3 に示すように、数百 P a s に達した処理液 9 3 は、攪拌ロータ 4 の回転によりカキトリ板 1 0 a によって持ち上げられる。持ち上げられた処理液は、回転によって液が垂れ下がり液膜 1 0 8 を形成する。また、このとき車輪型円板 9 の中空部上にも液膜 1 0 9 が形成され、複雑な液面形状を創出する。処理液の粘度がさらに上昇し数千 P a s に達すると、持ち上げられる液の量も増大してくる。このような状態で攪拌ロータ 4 の回転数を早くすると、処理液が垂れ落ちる前に液を再び掻き上げてしまう供回り現象を起こしてしまうので、攪拌ロータ 4 の回転数は 1 0 r p m 以下にする必要がある。最適な回転数の範囲は、処理液の粘度が高いほど低くする必要があり、本発明者等の実験では 0. 5 から 6 r p m の範囲が最適であった。以上のように、攪拌及び表面更新作用が繰り返されて重縮合反応が促進される。そして、重縮合反応により生成した揮発物は、中空円板の中空部を通して順次本体 1 内を長手方向に移動し、揮発物ノズル 1 4 より系外に排出される。このようにして、平均重合度が 9 0 から 1 8 0 と高くなり、高粘度となった高分子量ポリエステル被処理液は、出口ノズル 1 2 より系外に排出される。このとき高粘度となった最終ポリエステル被処理液は、出口ノズル 1 2 の上部に溜まるが、攪拌ロータ 4 の支持部材 2 b の外径は、攪拌ロータ 4 の外径より小さく構成されるので、支持部材 2 b には付着しない。また、支持部材 2 b の本体 1 の側面側には、カキトリ部材 1 3 a 、 1 3 b が取り付けられ処理液を出口方向へ押しつけるので、本体側壁面は常にセルフクリーニングされ、付着滞留を防止している。

このような最終重合機（第 3 反応器）でポリエチレンテレフタレートを重ね縮合する場合には、第 2 反応器からの被処理液である中間重合物（プレポリマー）を入口ノズル 1 1 より連続供給し、攪拌ロータ 4 で攪拌し表面を更新して、重縮合反応で生じるエチレングリコール等の揮発物を蒸発除去し、重縮合反応が進み高粘度の最終重合物（ポリエステル）となる。この間に分離したエチレングリコール等の揮発物は、出口ノズル 1 4 より排出される。この時の操作条件は、例えば液温度 2 6 0 ～ 3 0 0 °C、好ましくは 2 7 0 °C ～ 2 9 0 °C、圧力 1 0 0 0 0 ～ 1

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

14

0 Pa、好ましくは200～13,3 Pa、回転数1～10 rpmの範囲で行われる。そして、この最終重合物は、出口ノズル12より系外に排出される。この時、最終重合物は、本体1内ではほぼ完全なセルフクリーニング状態で攪拌され、良好な表面更新を受けるので、滞留による劣化もなく品質の良い製品重合物を効  
5 率良く得ることができる。同様にして本発明の最終重合機は、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート等の重縮合系樹脂の連続塊状重合に適用できる。

また、最終重合機に供給される処理液粘度が比較的高い場合には、低粘度攪拌ブロックは不要であるため、図4に示した装置から低粘度攪拌ブロックを省略す  
10 ることが可能である。図15の最終重合機は、このような場合の実施例について示したものであり、省略された低粘度攪拌ブロックの部分を除くと図4に示した装置と同一構成である。また、図15における高粘度用の攪拌ブロックは、車輪型形状の円板9を複数個適当な間隔で設置し、車輪型形状の円板9は外周部のカキトリ板200により連結され、且つ次の車輪型形状の円板9の間のカキトリ板  
15 200とは取付位置をずらすことにより形成したものである。

以上の装置構成においてポリエチレンテレフタレートを製造すると、従来の装置構成と比較して、反応器の数が減少しているために装置の経費が節約出来る。

また、反応器数の減少に伴い装置に付随する蒸留塔やコンデンサーを減少させ、それらを連結する配管や計装部品やバルブ類を大幅に節約できると共に、真空源  
20 や熱媒装置等のユーティリティ関係費が大幅に低下するので、ランニングコストが安くなる利点がある。

本発明によれば、ポリエステル連続製造設備をエステル化工程、前重合工程、最終重合工程の3つの工程を、第1反応器、第2反応器及び第3反応器の3つの反応器のみとすることにより、装置全体の効率を向上し、工場設備のエネルギー  
25 節約により経済的に操作するものである。また、本発明においては、第1反応器、第2反応器及び第3反応器における合計反応時間は、4時間から8時間であることが好ましい。



WO 98/10007

PCT/JP97/03083

1 5

## 請 求 の 範 囲

1. 第1反応器で芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステルを製造する第1工程と、第2反応器で該オリゴエステルまたはポリエステを重縮合させて、平均重合度20から40の低分子量ポリエステを製造する第2工程と、第3反応器で該低分子量ポリエステをさらに平均重合度90から180まで重縮合させて高分子量ポリエステを製造する第3工程とからなるポリエステの連続製造方法において、第1反応器と第2反応器のうち少なくとも一つ以上の反応器は、外部動力源による攪拌機能を持たない反応器であるポリエステの連続製造方法。

2. 第1反応器で芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステを製造する第1工程と、第2反応器で該オリゴエステルまたはポリエステを重縮合させて、平均重合度20から40の低分子量ポリエステを製造する第2工程と、第3反応器で該低分子量ポリエステをさらに平均重合度90から180まで重縮合させて高分子量ポリエステを製造する第3工程とからなるポリエステの連続製造方法において、第3反応器は、横形の円筒状容器本体を含み、容器本体の長手方向の一端下部には低分子量ポリエステの入口を有し、他端下部には高分子量ポリエステの出口を有し、容器本体の上部に揮発物の出口を持ち、容器本体内部の長手方向に本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設けたものであり、さらに容器本体内部の攪拌ロータがポリエステの粘度に応じて複数個の攪拌ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼を持った反応器であるポリエステの連続製造方法。

3. 原料である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類は、温度が240℃～285℃であり圧力が大気圧から $3 \times 10^5$  Paである第1反応器にモル比1:1.05～1:2.0の範囲で供給され、第1反応器において製造されたオリゴエステルまたはポリエステは、温度が250℃～290℃であり圧力が大気圧から133 Paである第2反応器に供給され、第2反応器において

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

16

製造された低分子量ポリエステルは温度が270℃～290℃であり圧力が200から13.3Paである第3反応器に供給される請求項1又は2に記載のポリエステルの連続製造方法。

4. 第3反応器の攪拌翼の回転数範囲が0.5rpmから10rpmである請求項2に記載のポリエステルの連続製造方法。

5. 第1反応器、第2反応器及び第3反応器における合計反応時間が4時間から8時間である請求項1又は2に記載のポリエステルの連続製造方法。

6. 芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステルの製造する第1反応器と、該オリゴエステルまたはポリエステルの重縮合させて、平均重合度20から40の低分子量ポリエステルの製造する第2反応器と、該低分子量ポリエステルのさらに平均重合度90から180まで重縮合させて高分子量ポリエステルの製造する第3反応器とからなるポリエステルの連続製造装置であって、第1反応器と第2反応器のうち少なくとも一つ以上の反応器は、外部動力源による攪拌機能を持たない反応器であるポリエステルの連続製造装置。

7. 芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステルの製造する第1反応器と、該オリゴエステルまたはポリエステルの重縮合させて、平均重合度20から40の低分子量ポリエステルの製造する第2反応器と、該低分子量ポリエステルのさらに平均重合度90から180まで重縮合させて高分子量ポリエステルの製造する第3反応器とからなるポリエステルの連続製造装置であって、第3反応器は横形の円筒状容器本体を含み、容器本体の長手方向の一端下部には低分子量ポリエステルの入口を有し、他端下部には高分子量ポリエステルの出口を有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体内部の長手方向に本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設けたものであり、さらに本体内部の攪拌ロータが処理液の粘度に応じて複数個の攪拌ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼を持った反応器であるポリエステルの連続製造装置。

8. 第1反応器は、原料である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類の混合物をモル比1:1.05～1:2.0において、温度は240℃～

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

17

- 285℃、圧力は大気圧から $3 \times 10^5$  Paの条件下で反応させるものであり、第2反応器は、該第1反応器から供給された反応生成物を、温度は250℃～290℃、圧力は大気圧から133 Paの条件下で重縮合させるものであり、第3反応器は、該第2反応器から供給された製造物を、温度は270℃～290℃、
- 5 圧力は200から13.3 Paの条件下でさらに重縮合させるものである請求項6又は7に記載のポリエステル連続製造装置。

9. 原料である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とから高分子量ポリエステルを製造するプロセスの最終反応段に用いられ、横形の円筒状容器本体の長手方向の一端下部に低分子量ポリエステルの入口を有し、他端下部
- 10 に高分子量ポリエステルの出口を有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体内部の長手方向に本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設け、容器本体内部の攪拌ロータが処理液の粘度に応じて複数個の攪拌ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼を有してなるポリエステル連続製造用反応器。
- 15 10. 原料である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とから高分子量ポリエステルを製造するプロセスの最終反応段に用いられ、実質的に横型の円筒状容器本体の長手方向の一端下部に低分子量ポリエステルの入口を有し、他端下部に高分子量ポリエステルの出口を有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体内部の長手方向に本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設け、容
- 20 器本体内部の攪拌ロータは処理液の粘度に応じて複数個の攪拌ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼を有し、攪拌ロータの両端側の動力伝達軸と攪拌ロータ部を連結する端ディスクの外径を攪拌ロータの外径より小さくしてなるポリエステル連続製造用反応器。

11. 攪拌ブロックは、上記入口側に複数個連結された低粘度攪拌ブロックを含
- 25 み、該攪拌ブロックは、それぞれ両端に設けられた中空円板と、カキトリ板の内周側端面に近接してされた薄板中空円板とからなり、該中空円板には該円板の外周部に設けられカキトリ板によりポリエステルのすくい上げるバケット部が備えられ、バケットの回転によってバケット部に溜まった処理液が薄板中空円板に注がれて、液膜が薄板中空円板間に沿って形成される構造を有する請求項10に記載

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

1 8

載の反応器。

12. バケット部の底部側のカキトリ板の水平方向の結合部に、処理液が流出する孔或いはわずかの隙間を設けてなる請求項 11 に記載の反応器。

13. 攪拌ブロックは、複数個連結された中粘度攪拌ブロックを含み、該攪拌ブロックは、それぞれ両端に設けられた中空円板と、中空円板の間に複数個設けられた円板の外周と同一の大きさの薄板中空円板とからなり、該中空円板には該円板の外周部に複数個放射状に設けられたカキトリ板が備えられ、該中空薄板円板には小円孔が複数個形成される構造を有する請求項 10 に記載の反応器。

14. 攪拌ブロックは、高粘度攪拌用攪拌ブロックを含み、この攪拌ブロックは、複数個水平方向に配置されたカキトリ板付きの車輪型形状の円板からなり、前後のカキトリ板の取り付け位置を互い違いに設置してなる請求項 10 に記載の反応器。

15. 攪拌ロータ部を連結する高粘度側の端ディスクの外径は、攪拌ロータの外径より小さくされ、端ディスクは容器本体の側面部にカキトリ板を有し、該端ディスクの側面と槽内端面の間に槽内壁面を近接して回転し、回転することにより壁面付近に付着した処理液を反応器の出口方向へ送り出すようにカキトリ板を配置してなる請求項 10 に記載の反応器。

16. カキトリ板が一对の車輪型形状の円板間の外周部において連結されてなる請求項 14 に記載の反応器。

17. 原料である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とから高分子量ポリエステルを製造するプロセスの中間反応段に用いられ、実質的に立形の円筒状容器本体の長手方向の一端下部側面にオリゴエステルまたはポリエステルの入口を有し、下部中央に低分子量ポリエステルの出口を有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体外側を熱媒ジャケットで覆い、本体内下部に熱交換部を設け、本体内中部に被処理液を保持し順次下から上に移動させる螺旋状の邪魔板を持つ滞留部を設け、本体内上部に気液分離のための空間を設け、本体内中央部上下方向に被処理液を薄膜流下させる下降管を設けてなるポリエステル連続製造用反応器。

18. 原料である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とから高

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

19

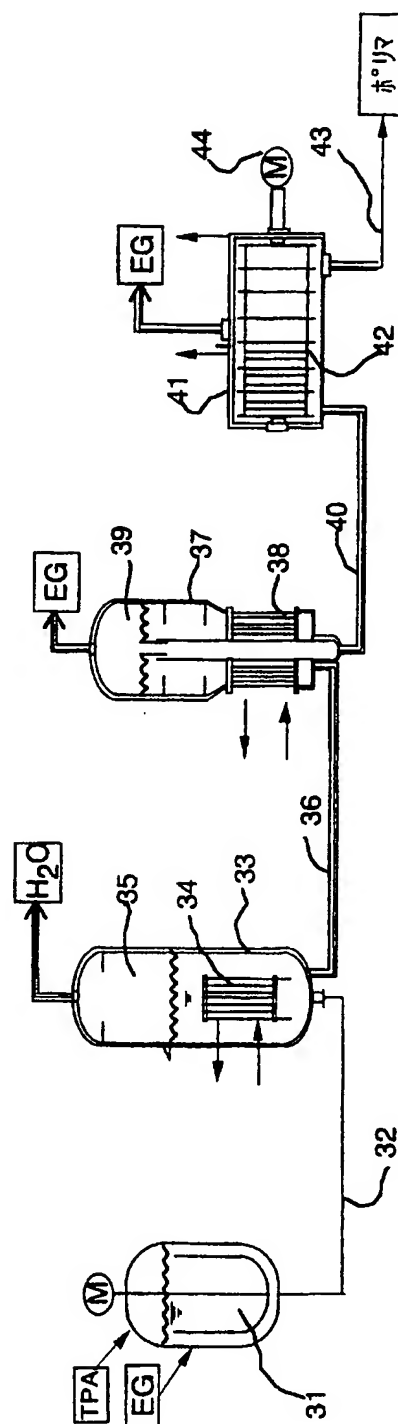
- 分子量ポリエステルを製造するプロセスの初期反応段に用いられ、立形の円筒容器本体に原料の入口及びオリゴエステルまたはポリエステルの出口を設け、上部には蒸気を排出するベーパー管を設け、前記円筒容器本体を熱媒ジャケットで覆い、前記円筒容器本体に内蔵され、且つ該容器本体の内部を管外側の熱媒により
- 5 加熱することで管内側に被処理液が上昇する多管式熱交換器を有する自然循環式蒸発缶において、前記円筒容器本体の内壁と前記多管式熱交換器のシェルの外壁の間を自然対流により流下する被処理液の平均速度が、前記多管式熱交換器の管内側を上昇する被処理液の平均流速よりも小さく、且つ前記多管式熱交換器の外側のシェル下部に内部循環する被処理液が、多管式熱交換器の管内に一様に流入
- 10 するよう助走空間を設けてなる自然循環式蒸発缶。

WO 98/10007

PCT/JP97/03083

1 / 12

FIG. 1

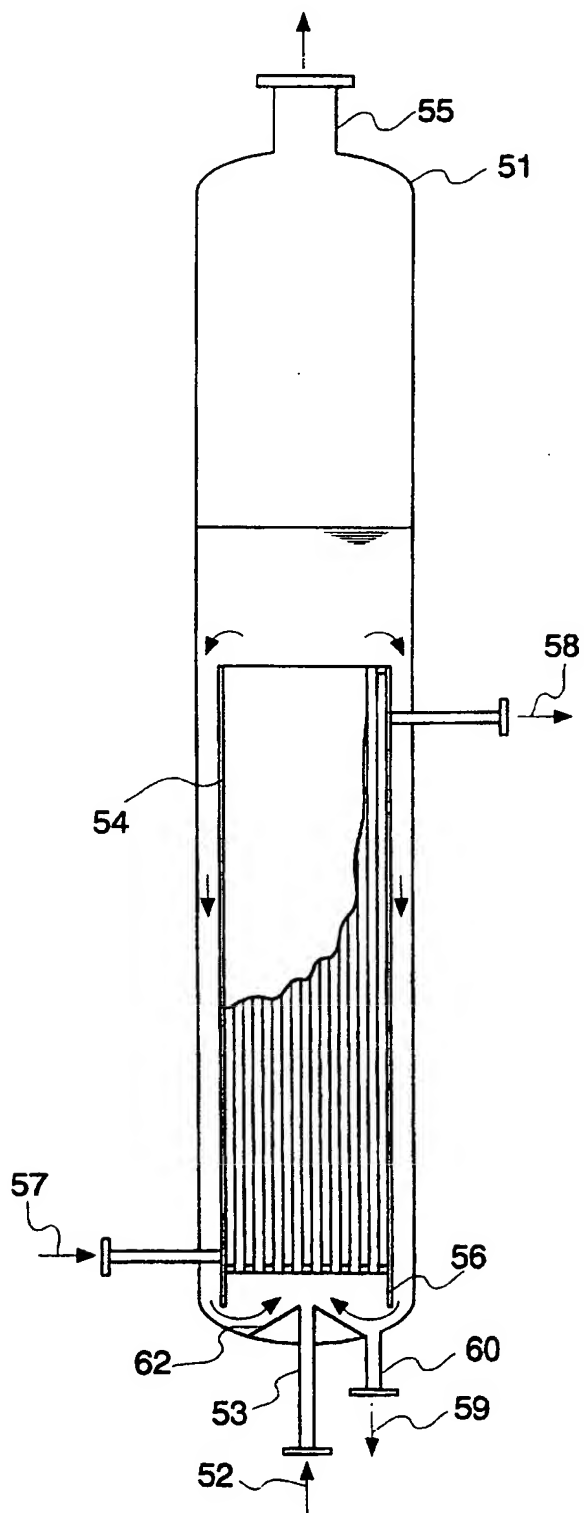


WO 98/10007

PCT/JP97/03083

2 / 12

FIG. 2





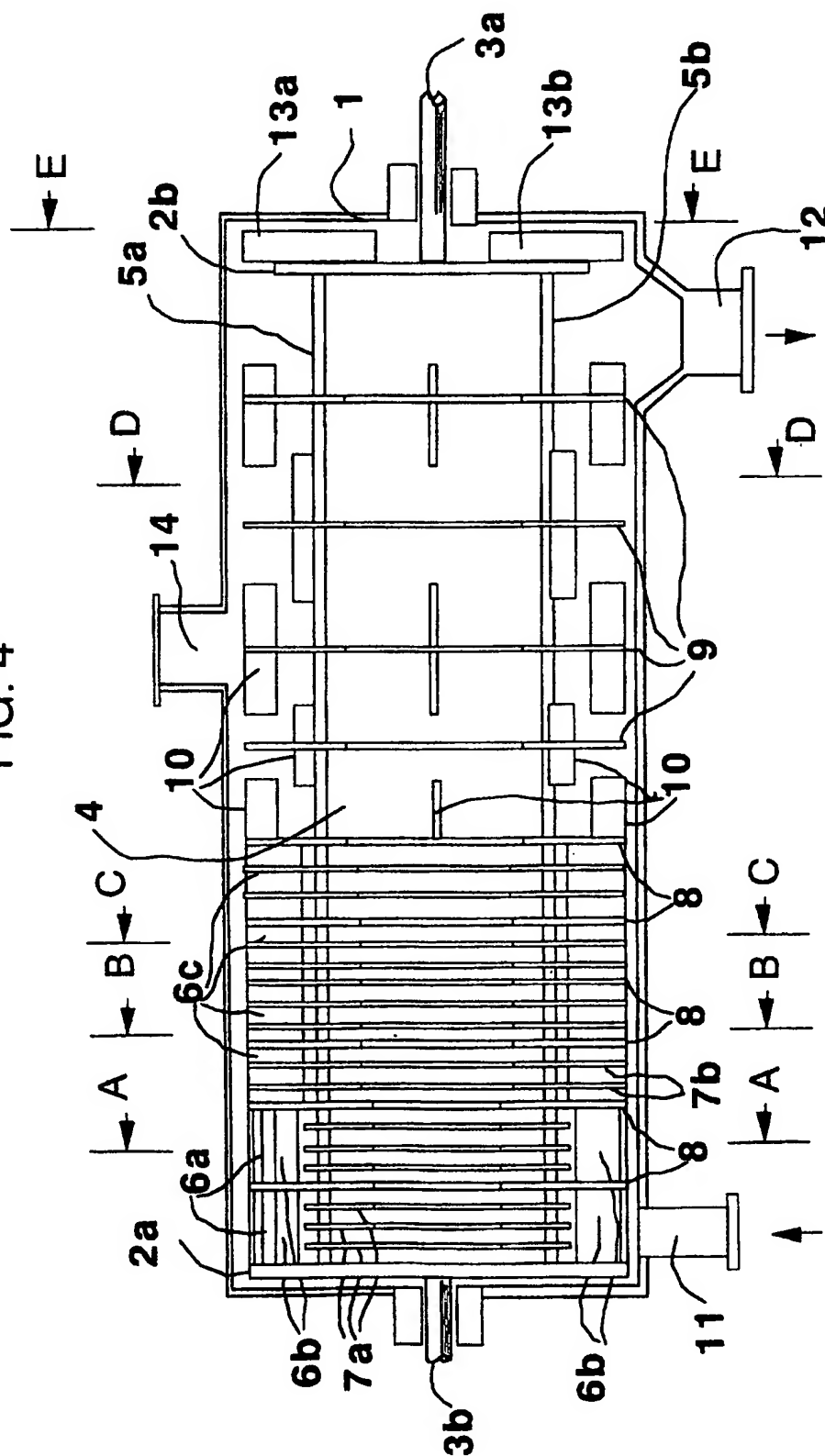


WO 98/10007

PCT/JP97/03083

4 / 12

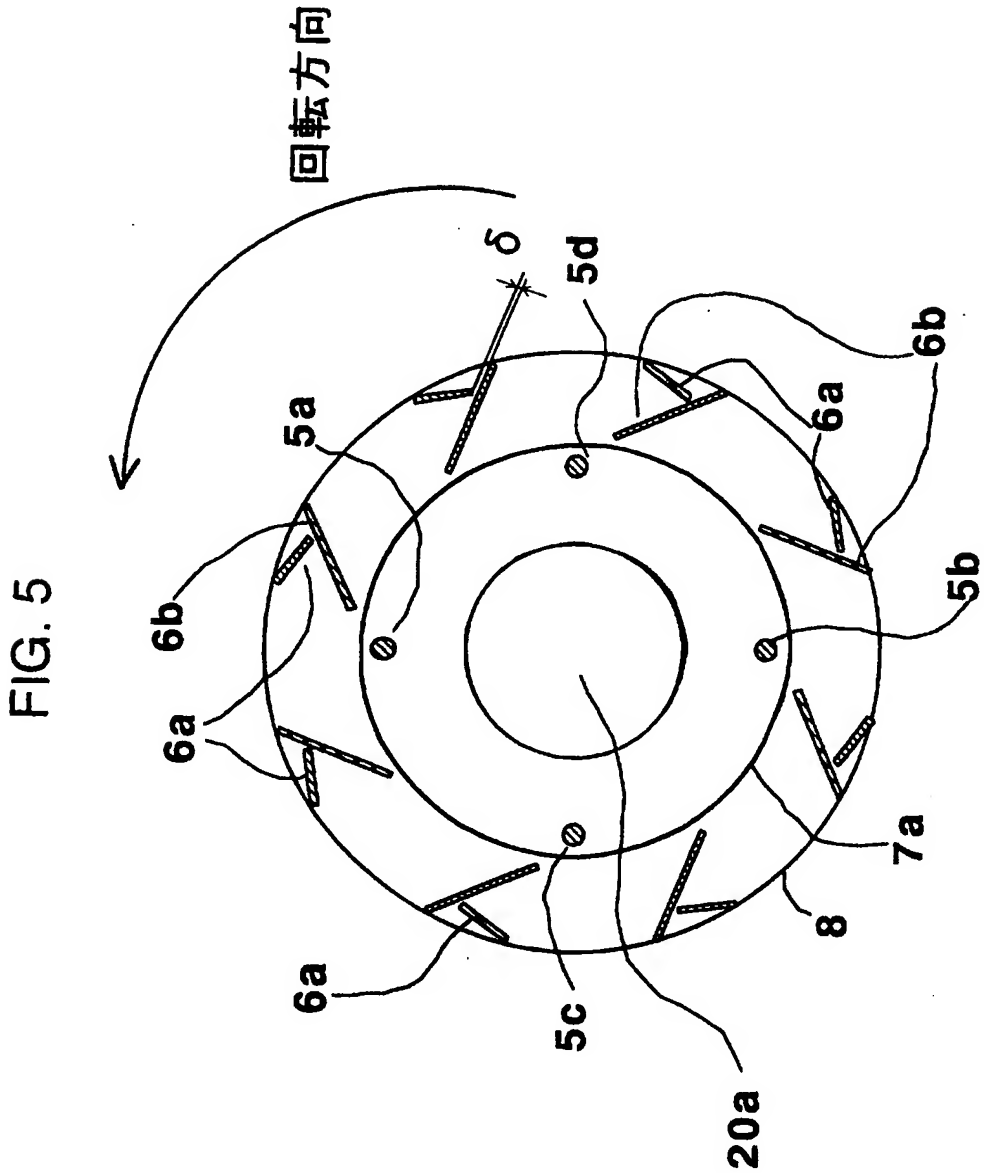
FIG. 4



WO 98/10007

PCT/JP97/03083

5/12



WO 98/10007

PCT/JP97/03083

6/12

FIG. 6

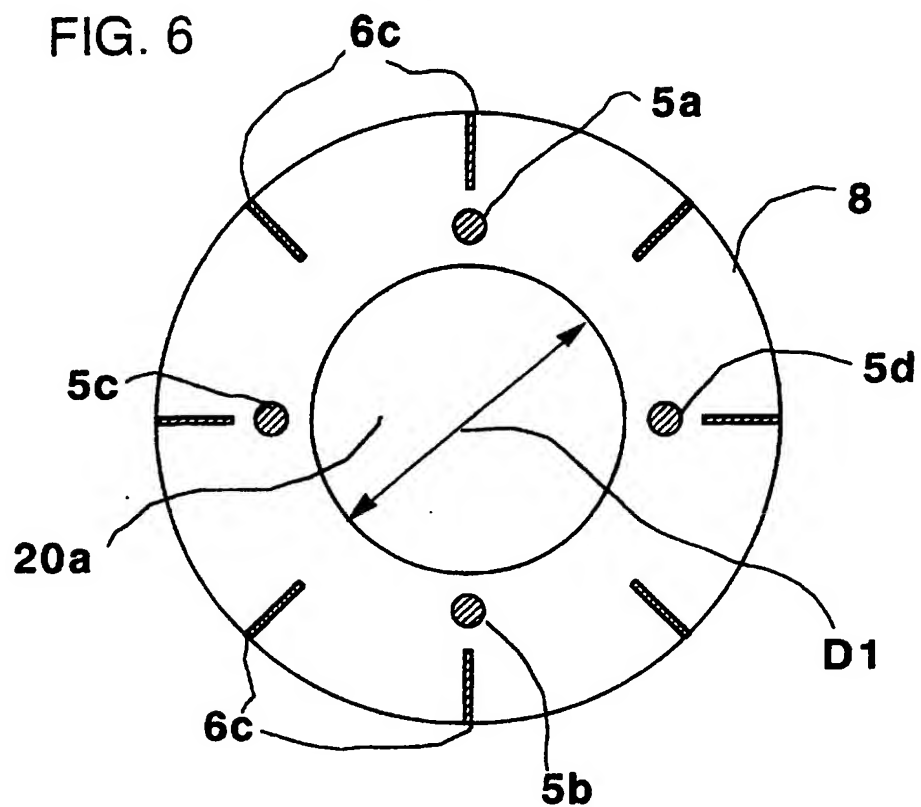
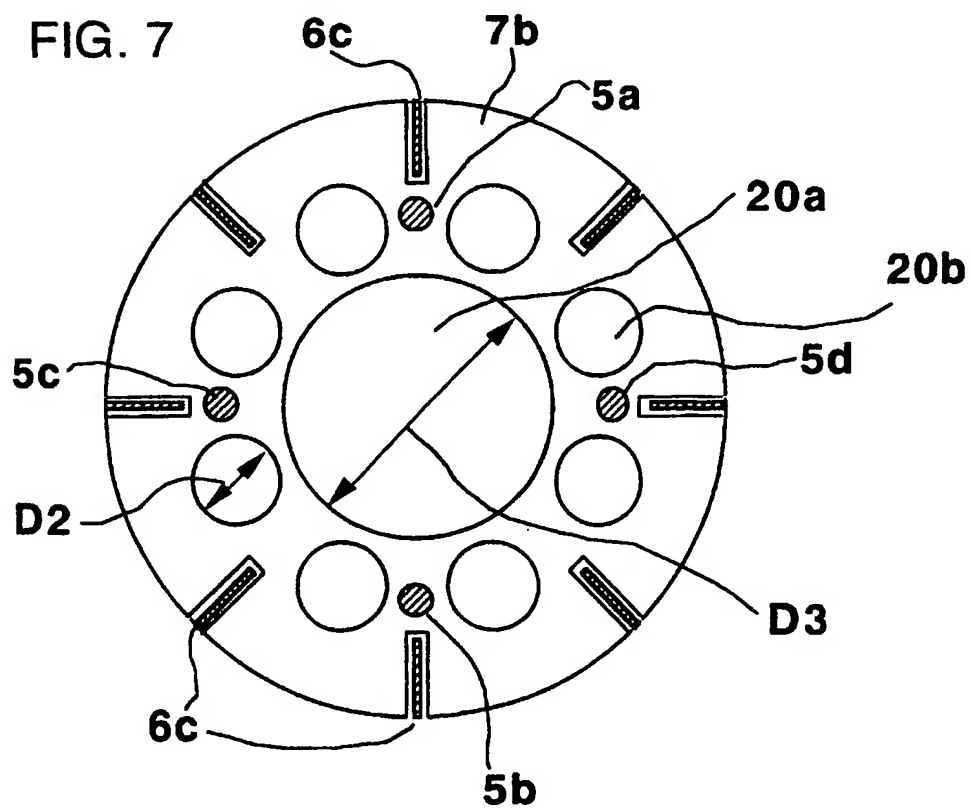


FIG. 7

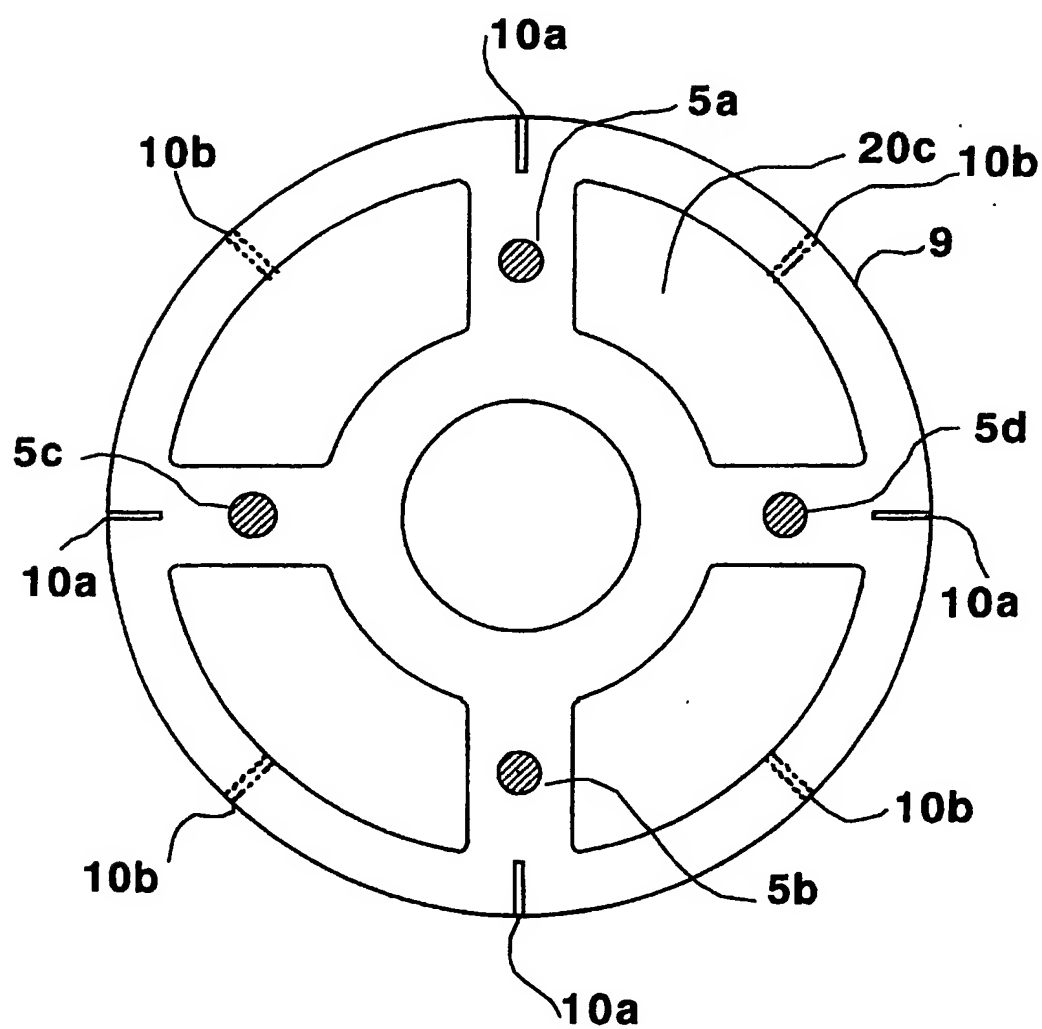


WO 98/10007

PCT/JP97/03083

7/12

FIG. 8



WO 98/10007

PCT/JP97/03083

8/12

FIG. 9

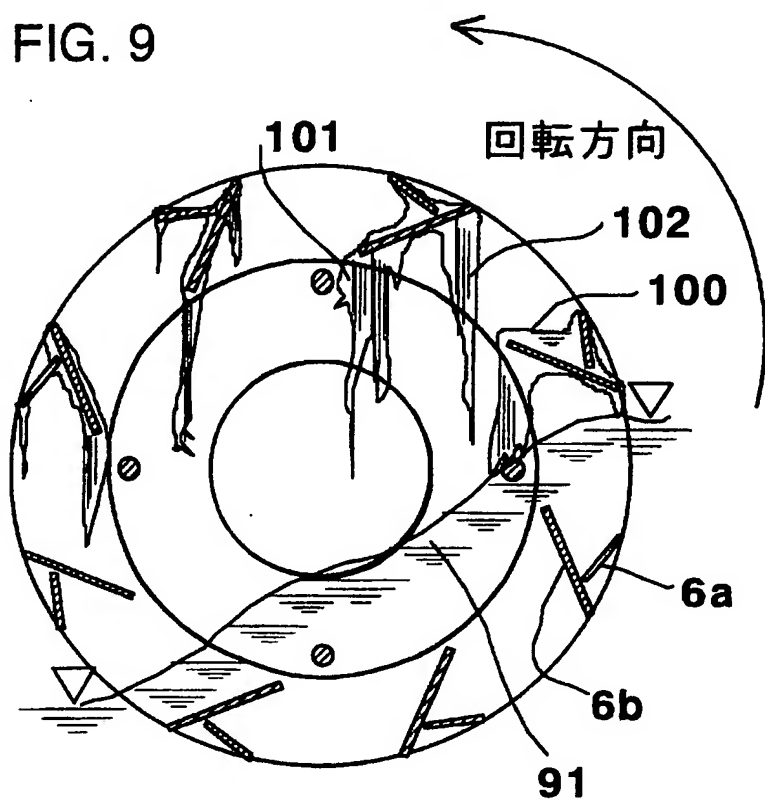
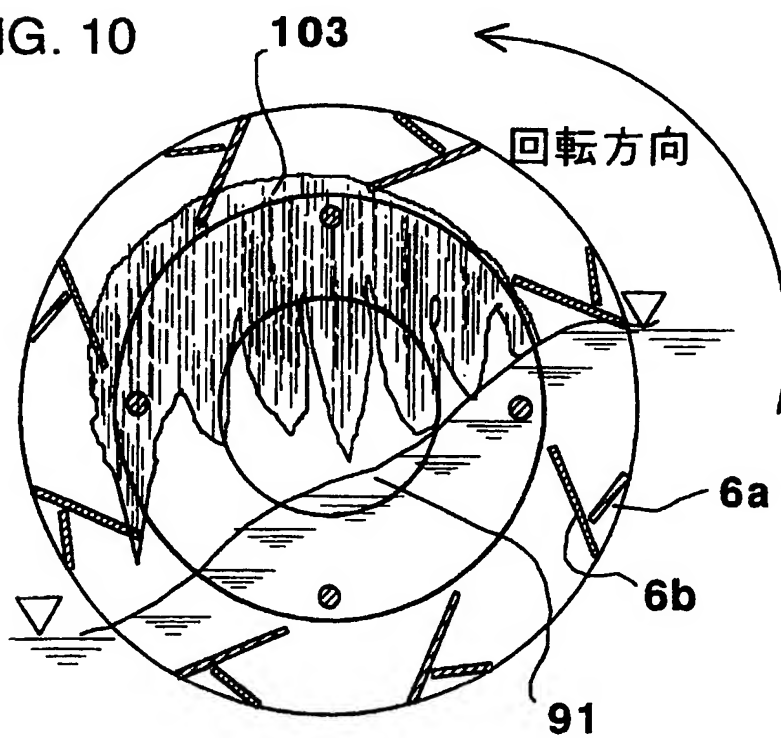


FIG. 10



WO 98/10007

PCT/JP97/03083

9/12

FIG. 11

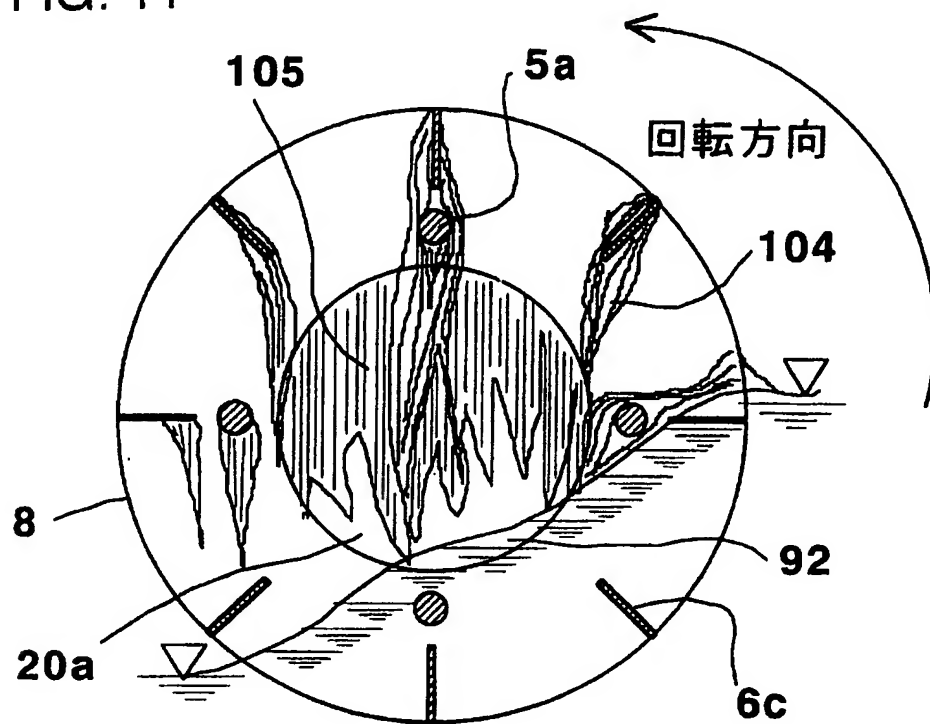
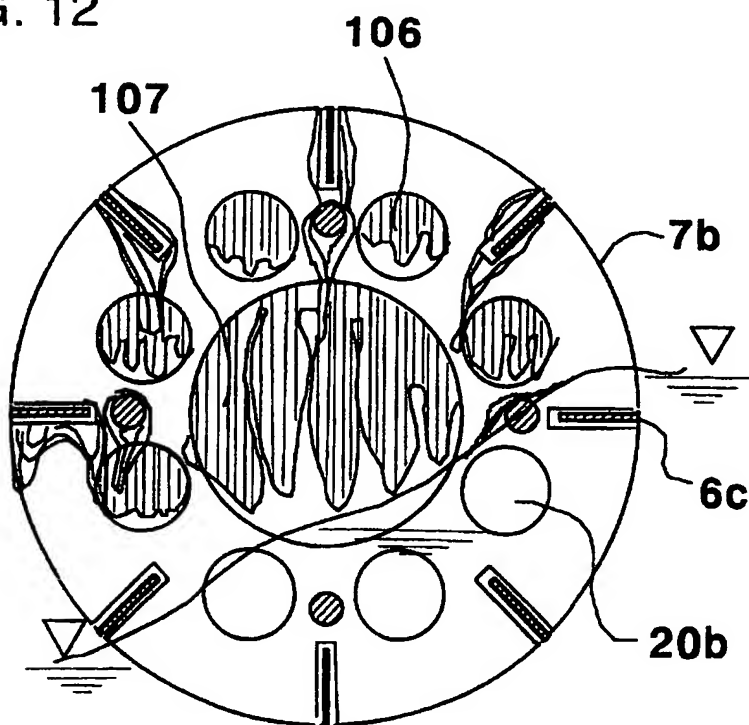
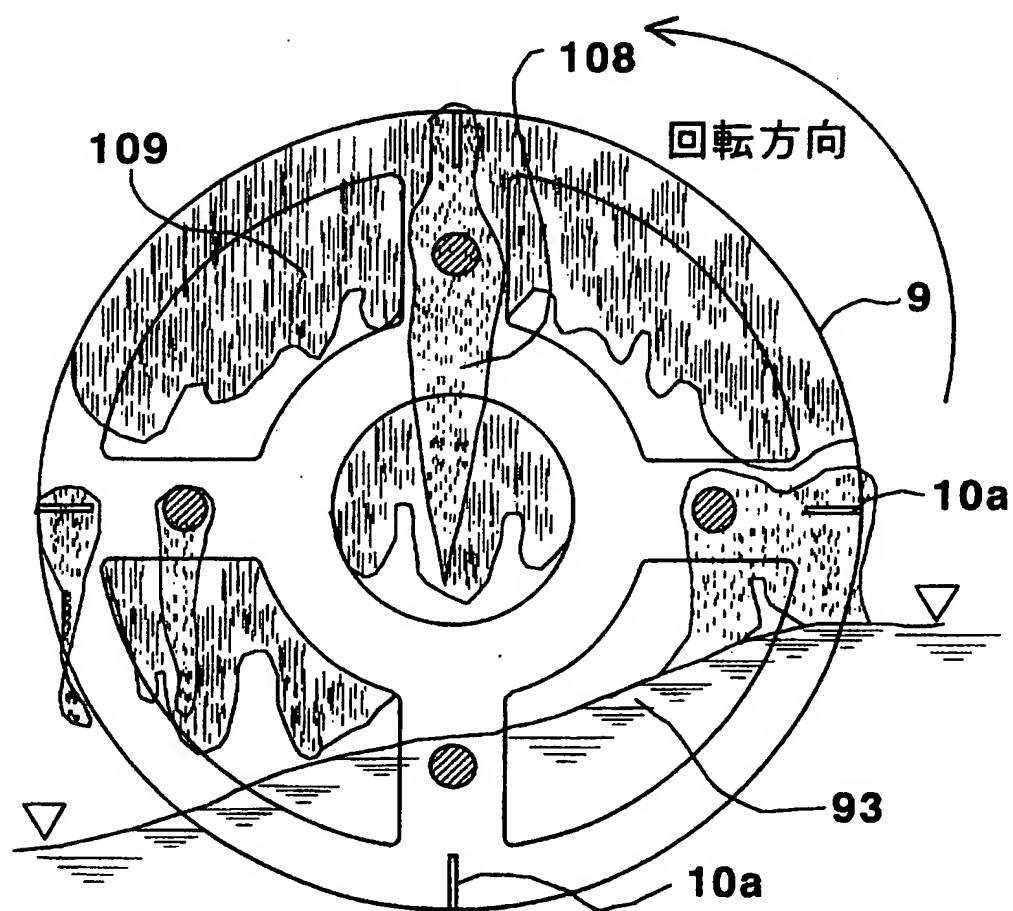


FIG. 12



10/12

FIG. 13

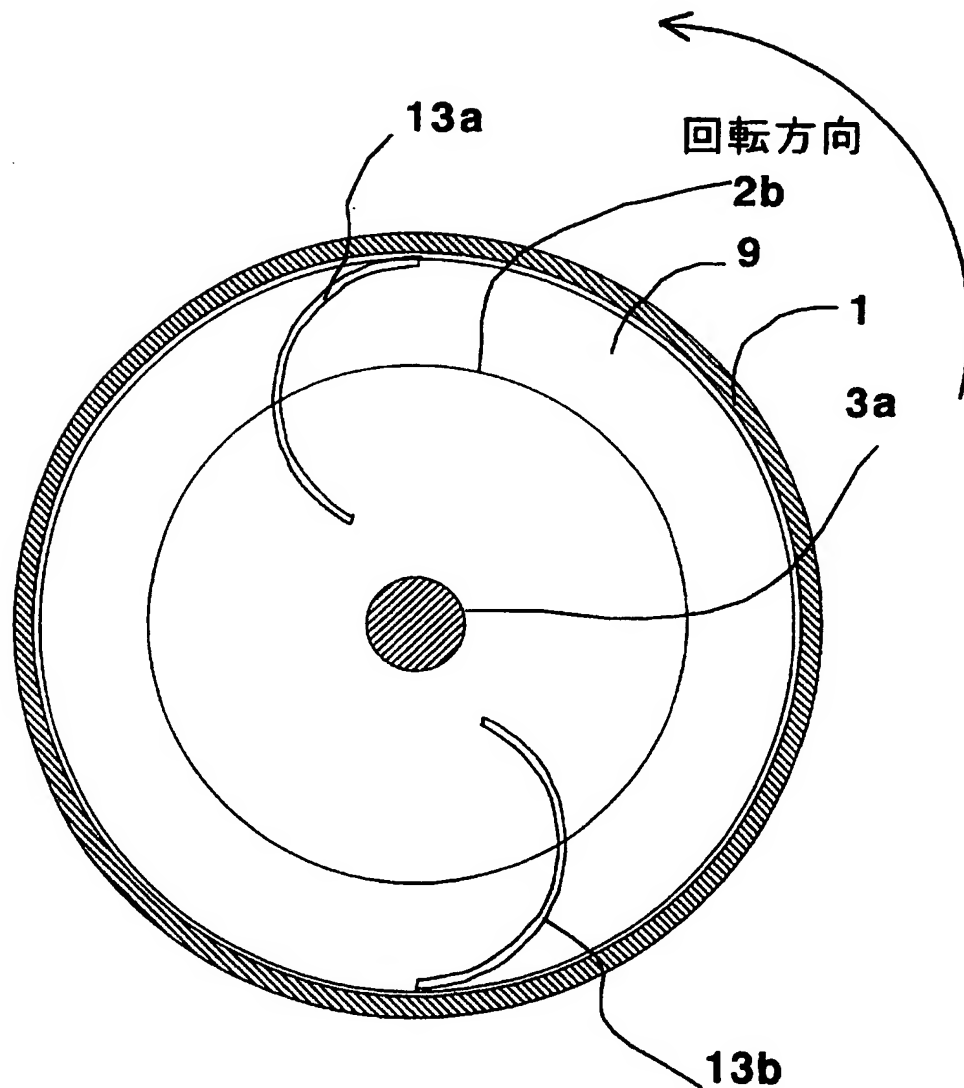


WO 98/10007

PCT/JP97/03083

11/12

FIG. 14



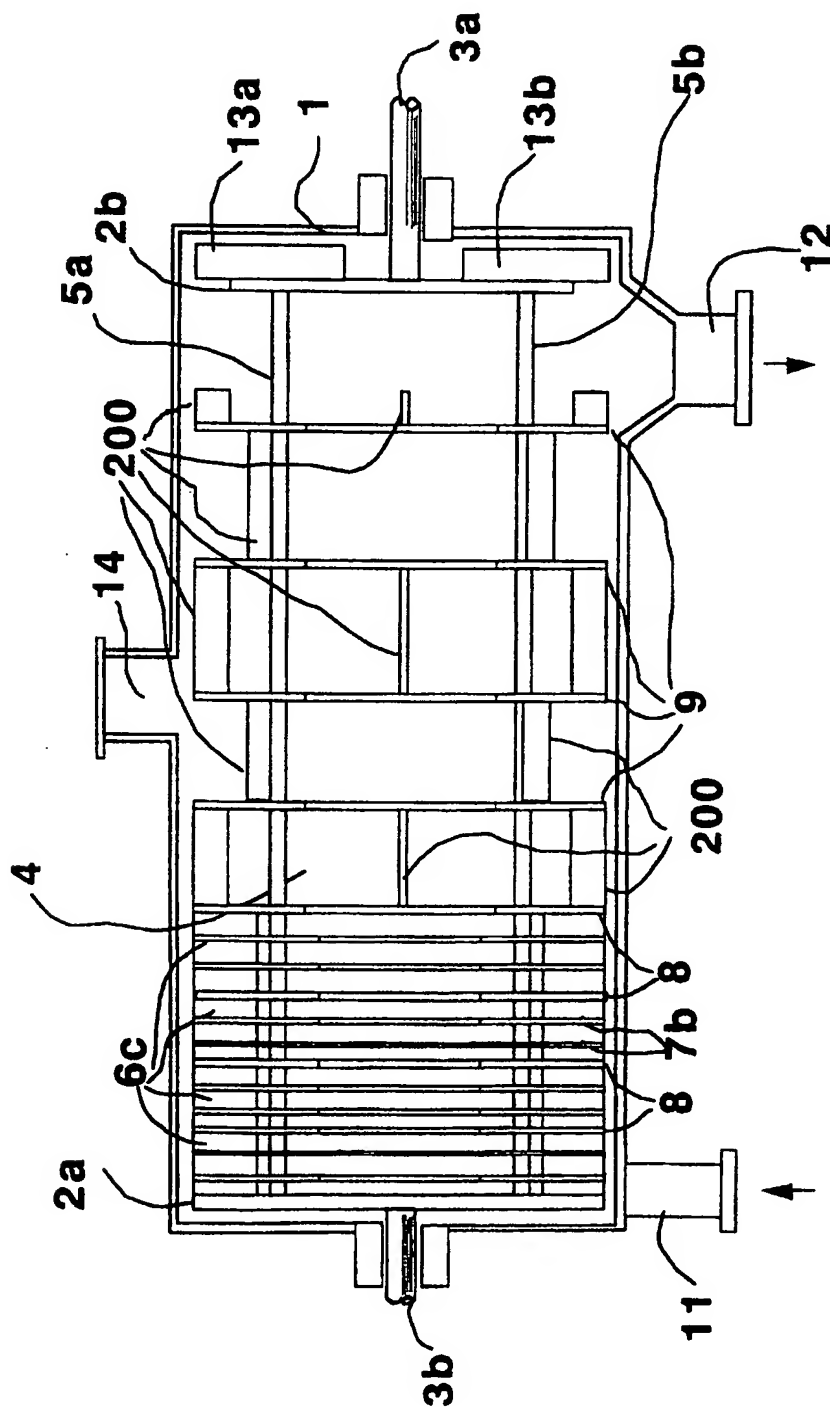


WO 98/10007

PCT/JP97/03083

12/12

FIG. 15



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03083

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08G63/78, B01D1/10, B01J14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08G63/00-91, B01D1/00-30, B01J14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO, 95/11268, A1 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), April 27, 1995 (27. 04. 95), Page 9, lines 4 to 30; Figs. 1, 2 & US, 5434239, A & EP, 724607, A1 & JP, 9-504048, W	1, 3-6, 8 2, 7, 9-18
X Y	JP, 34-8843, B1 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), October 1, 1959 (01. 10. 59), Page 3, left column, line 24 to right column, line 14; Fig. 1 (Family: none)	1, 3-6, 8 2, 7, 9-18
Y	JP, 43-12832, B1 (Monsanto Co.), May 30, 1968 (30. 05. 68), Page 1, left column, lines 26 to 30; page 2, right column, line 41 to page 4, left column, line 15; Fig. 1 & GB, 1047628, A & DE, 1520317, A & NL, 129458, B	1 - 18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
November 27, 1997 (27. 11. 97)

Date of mailing of the international search report  
December 9, 1997 (09. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03083

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP, 9-3200, A (Hitachi, Ltd.), January 7, 1997 (07. 01. 97), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1, 3, 6, 8
Y	JP, 53-1228, B1 (The Firestone Tire & Rubber Co.), January 17, 1978 (17. 01. 78), Claims; Figs. 1 to 7 & BE, 771183, A & NL, 7107136, A & DE, 2114080, A & FR, 2130050, A & GB, 1318841, A & US, 3761059, A & CA, 937928, A & CH, 584056, A	2, 7, 9-16
Y	JP, 40-3964, B1 (Teijin Ltd.), March 3, 1965 (03. 03. 65), Claims; page 1, right column, lines 4 to 22; Fig. 1 (Family: none)	2, 7, 9-16
P,Y	JP, 9-77857, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), March 25, 1997 (25. 03. 97), Column 2, line 36 to column 3, line 28; Figs. 1, 2 (Family: none)	11 - 16
Y	JP, 46-37813, B1 (Rhone Poulenc S.A.), November 8, 1971 (08. 11. 71), Column 5, lines 3 to 45; column 7, lines 3 to 37; Figs. 1 to 5 & NL, 6906984, A & DE, 1924720, A & FR, 1583867, A & FR, 2031604, A & US, 3600137, A & GB, 1261584, A	18

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/03083

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 08 G 63/78, B 01 D 1/10, B 01 J 14/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> C 08 G 63/00-91, B 01 D 1/00-30, B 01 J 14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1995年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO, 95/11268, A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 27. 4月. 1995 (27. 04. 95), 9頁4-30行, 図面第1図, 第2図 & US, 5434239, A&EP, 724607, A1 & JP, 9-504048, W	1, 3-6, 8 2, 7, 9-18
X Y	JP, 34-8843, B1 (イー、アイ、デュボン、デ、ニモアス、エンド、コム パニー), 1. 10月. 1959 (01. 10. 59), 3頁左欄24行-右欄14 行, 図面第1図 (ファミリーなし)	1, 3-6, 8 2, 7, 9-18
Y	JP, 43-12832, B1 (モンサント・コンパニー), 30. 5月. 1968 (30. 05. 68), 1頁左欄26-30行, 2頁右欄41行-4頁左欄15行, 図面第1図 & GB, 1047628, A&DE, 1520317, A & NL, 129458, B	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 97

国際調査報告の発送日

09. 12. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4 J 9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/03083

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP, 9-3200, A (株式会社日立製作所), 7. 1月. 1997 (07. 01. 97), 特許請求の範囲, 図面第1図 (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8
Y	JP, 53-1228, B1 (ザ・ファイアストーン・タイヤ・アンド・ラバー・コ ンパニー), 17. 1月. 1978 (17. 01. 78), 特許請求の範囲, 図面第 1-7図 &BE, 771183, A&NL, 7107136, A &DE, 2114080, A&FR, 2130050, A &GB, 1318841, A&US, 3761059, A &CA, 937928, A&CH, 584056, A	2, 7, 9-16
Y	JP, 40-3964, B1 (帝人株式会社), 3. 3月. 1965 (03. 03. 65), 特許請求の範囲, 1頁右欄4-22行、図面第1図 (ファミリーなし)	2, 7, 9-16
P, Y	JP, 9-77857, A (三菱重工業株式会社), 25. 3月. 1997 (25. 03. 97), 2欄36行-3欄28行, 図面第1-2図 (ファミリーなし)	11-16
Y	JP, 46-37813, B1 (ローン・ブーラン・エス・ア), 8. 11月. 1971 (08. 11. 71), 5欄3-45行, 7欄3-37行, 図面第1-5図 &NL, 6906984, A&DE, 1924720, A &FR, 1583867, A&FR, 2031604, A &US, 3600137, A&GB, 1261584, A	18